

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Polyimide compositions and foams and methods of making same

Patent Number: US4546115  
 Publication date: 1985-10-08  
 Inventor(s): GAGLIANI JOHN (US); LONG JOHN V (US)  
 Applicant(s): GAGLIANI JOHN;; LONG JOHN V  
 Requested Patent: JP61195126 /  
 Application Number: US19850705129 19850225  
 Priority Number(s): US19850705129 19850225  
 IPC Classification: C08J9/02  
 EC Classification: C08G73/10B1Q; C08J9/02+L79/08; C08G73/10B1P; C08G73/10B1Q2  
 Equivalents: EP0192869, A3

### Abstract

Methods of making modified polyimide compositions and the resulting compositions. A polyimide forming material is prepared by treating an aromatic dianhydride with an esterifying solvent, then adding a suitable diamine. In order to obtain a foam which is non-friable and resistant to repeated compressive forces, the selected diamine must contain an aliphatic moiety in the chain. This material is dried to a powder or film. A foam is produced by heating the material to reaction temperature for a period sufficient to produce a stable foam. The material melts, then spontaneously expands into a foam which becomes self supporting and cures to a resilient, flexible non-friable foam.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Description

### BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates in general to polyimide resins and, more specifically, to compositions and methods for making resilient, flame resistant, non-friable polyimide foams.

Prior U.S. Pat. Nos. 3,554,939 and 4,296,208 disclosed and claimed certain polyimide compositions which are flame resistant and useful as foams.

The polyimide compositions described in the abovementioned prior patents are made by first treating tetracarboxylic acid dianhydride with an esterifying solvent to produce a half ester.

The polyimide forming material is then prepared by adding to each mole of half ester, two moles of a mixture of suitable diamines at least 1.4 moles being an aromatic diamine, producing a viscous fluid, containing an intimate, unpolymerized solution which is capable of being converted to a high molecular weight polymer by the application of heat.

The solution may be coated onto a surface and dried by heating to a temperature in the 150 DEG-190 DEG F. range for 14 to 18 hours. Thereafter the dry material may be crushed, pulverized and sieved. Alternatively, the composition may be spray dried. The powder then may be converted into a foam by various techniques such as dielectric, thermal and microwave heating.

The resulting foam is flexible, resilient and generally suitable for use in insulation and, to an extent in seat cushions. We have found, however, that this prior foam material has a limited life span in applications, such as seat cushions, where it is repeatedly compressed and released. When exposed to dynamic fatigue, these foams tend to particulate and eventually, totally disintegrate.

Thus, there is a continuing need for improved polyimide foam compositions which combine the flexibility, resiliency, flame resistance, and lack of toxic emissions when charring with the ability to resist vibration, shock and high cycle dynamic fatigue without particulating or otherwise disintegrating.

### SUMMARY OF THE INVENTION

We have now found that, by suitably varying certain ingredients, within specified limits, materials similar to those described above and in the cited prior patents can be used to produce an improved resilient, flame resistant, non-friable cellular structure, which overcomes the above noted problems.

The basic steps in producing our improved resilient foam are esterifying a suitable aromatic dianhydride with a suitable esterifying solvent, adding a suitable diamine having an aliphatic moiety in the chain, drying the solution to a film or powder and finally heating the dry material to a temperature sufficient to cause the dry material to melt and spontaneously foam. The heating appears to cause the dry material to simultaneously undergo a condensation reaction and an exchange reaction. The condensation reaction produces water and alcohol vapors which cause the molten mass to expand. As the reactions proceed, the molten mass forms a cellular structure which becomes self-supporting and finally cures to an imide polymer.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Any suitable aromatic dianhydride may be used in the preparation of the desired imides. Typical aromatic dianhydrides include those described and referenced in the patents listed above. Due to their ready availability at reasonable prices and the excellent foams which result, pyromellitic dianhydride and 3,3', 4,4' benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride (BTDA) are preferred.

The dianhydride is esterified by dissolving it in a suitable reactive solvent at a suitable temperature. Any suitable reactive solvent which acts as an esterifying agent may be used. Typical of these are aliphatic alcohols having up to 7 carbon atoms and aromatic alcohols, which may have halogen or amino substitutions, and mixtures thereof. Best results have been obtained with methyl alcohol.

Once the esterification is complete, the selected diamine or diamines are added to the half-ester solution. Preferably, an approximately stoichiometric quantity of diamine is used.

Any suitable diamine having an aliphatic moiety in the molecular chain may be used. Both aromatic-aliphatic and aliphatic diamines may be used. The diamine may be almost entirely aromatic-aliphatic diamines or basically aromatic-aliphatic diamines with up to about 50 mole % aliphatic-aromatic, the foam has excellent flexibility and resistance to fire, but resistance to particulation increases with the inclusion of the aliphatic diamine. The aromatic-aliphatic diamines are those which contain two benzene rings joined by an aliphatic chain and have the general formula: wherein x is a positive integer from 1 to 20. Typical of these are 4,4'-diaminodiphenyl propane and mixtures thereof.

While the aliphatic moiety between the benzene rings may have as many as 20 carbon atoms, the flame resistance of the foam tends to decrease with the longer aliphatic chains. Where flame resistance is important, it is preferred that "x" in the above formula be from 1 to 3. While the NH<sub>2</sub> radical is preferably in the para position as shown in the above formula, good results are also obtained with that radical in the meta position.

Any suitable aliphatic diamine having the following general formula may be used:  

$$H_2N-(CH_2)_y-NH_2$$

wherein y is an integer from 2 to 12. Typical aliphatic diamines include 1,2-diamine ethane, 1,3-diamino propane, 1,4-diamino propane, 1,6-diamino hexane, 1,10-diamino decane, 1,12-diamino dodecane and mixtures thereof.

While the physical or chemical basis for the improved physical characteristics of the foam produced by the method of our invention, primarily, its non-friability, is not fully understood, it appears to result from the use of the aromatic-aliphatic diamine mixed with an aliphatic diamine, where the prior are used an aromatic diamine alone or mixed with an aliphatic and/or heterocyclic diamine.

Of the diamines described above, best results are obtained with 4,4'-diamino diphenyl methane as the aromatic-aliphatic diamine and 1,6 diamino hexane as the aliphatic diamine.

Additives to improve various characteristics of the final foam may be added as desired. Any appropriate additives may be used, such as fillers, surfactants, ultraviolet absorbers or the like. We prefer to include a surfactant to improve the uniformity of the foam cellular structure. Typical surfactants include Dow Corning Corp. 190 or 193, (a silicone surfactant), FC430 from Minnesota Mining & Manufacturing Co., Zonyl FSC from E. I. dePont de Nemours & Co., and L550 from Union Carbide Corp. While any suitable concentration may be used, from about 0.01 to 2% (by weight, based on the weight of the solution prior to drying) is preferred. Of these surfactants, best results have been obtained with Zonyl FSC. Fillers and reinforcing additives may be added prior to drying the resin. Typical fillers include Kevlar aramid fibers, graphite fibers, glass fibers, carbon and graphite fibers, Teflon fluorocarbon powders and mixtures thereof.

The solution is then dried by any suitable method. Simply heating the solution in an oven to a temperature of about 65 DEG-95 DEG C. until dry is satisfactory. Other conventional methods, such as spray drying, rotary drying, thin film evaporation, etc. may be used as desired. The resulting free-flowing powder or flakes may be further ground or treated as desired and may be stored indefinitely at room temperature.

The final step in converting the powder into a foam is accomplished by heating the powder to the selected foaming temperature for a suitable period. The foaming can be accomplished by any suitable heating means, such as dielectric, air circulating oven, other thermal or microwave heating. For example, heating in an oven at 120 DEG to 320 DEG C. for 10 to 60 minutes is very effective. Microwave heating is preferred in many cases due to the uniformity and speed of heating.

As the powder is heated it first melts and, as the condensation reaction begins, water and alcohol are released and vaporized, causing the molten mass to expand. The resulting cellular structure becomes self-supporting and finally cures to an imide polymer. The resulting foam is non-friable, tough, resilient and will not emit significant smoke or toxic by-products when exposed to open flame.

Details of the invention will be further understood upon reference to the following examples, which describe preferred embodiments of the methods and compositions of this invention. All parts and percentages are by weight, unless otherwise indicated.

#### EXAMPLE I

About 322.2 g (1M) of 3,3', 4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride is dissolved in about 400 g of isopropanol and the solution is refluxed (at about 75 DEG C.) until the solution is clear. The mixture is cooled to about 50 DEG C. and about 148.7 g (0.75M) of 4,4'-diaminodiphenyl methane and about 29 g (0.25M) of 1,6-diaminohexane are added. The mixture is heated at about 55 DEG C. until clear. The liquid is poured into a shallow dish and heated in an air circulating oven at about 82 DEG C. until dried (about 1 hour). The dry resin is then pulverized into a powder having a maximum particle diameter of about 80 mesh. A 100 g sample of the powder is placed in an oven heated at about 288 DEG C. for about 1 hour. A yellow resilient foam having a density of about 12.8 Kg/m<sup>3</sup> (0.8 lb/ft<sup>3</sup>) results. The foam does not burn or give off smoke or toxic gases when exposed to an open flame. When tested by dynamic fatigue test in accordance with the method described in ASTM-D-3574, paragraph 76 to 82, the foam does not particulate and is found to be non-friable.

#### EXAMPLE II

The steps of Example I are repeated, except that in place of the diamines listed there, the following diamines are used: IIa 188 g (0.95M) of 4,4'-diaminodiphenyl ethane and 6 g (0.05M) of 1,6-diamino hexane, IIb 99 g (0.5M) of 4,4'-diaminodiphenyl ethane and 58 g (0.5M) of 1,6-diamino hexane, IIc 49.5 g (0.25M) 4,4'-diaminodiphenyl ethane and 87 g (0.75M) of 1,6-diamino hexane, IId 108 g (1M) of para-phenylene diamine. Excellent, non-friable, flame resistant foams are produced in Examples IIa and IIb. Example IIc, which uses a high proportion of aliphatic diamine, produces a foam which is flexible but which has high density (33.6 Kg/m<sup>3</sup>) and burns with emission of substantial quantities of toxic smoke when exposed to an open flame. Example IId which uses an aromatic diamine, produces a good foam, but which particulates when exposed to the fatigue test described in Example I.

#### EXAMPLE III

The procedures of Example I are repeated except that the diamines used are as follows; IIIa 113 g (0.6M) 4,4'-diaminodiphenyl propane and 20 g (0.4M) 1,2-diamino ethane, IIIb 150 g (0.8M) 4,4'-diaminodiphenyl propane and 22 g (0.2M) 1,12-diamino dodecane, IIIc 41 g (0.9M) 4,4'-diaminodiphenyl ethane and 14 g (0.1M) 1,8-diamino octane. In each case an excellent, non-friable, flame resistant, resilient foam results.

#### EXAMPLE IV

The procedures of Example I are repeated with only the dianhydride changed, as follows: IVa 218 g (1M) pyromellitic dianhydride, IVb 109 g (0.5M) pyromellitic dianhydride and 161 g (0.5M) 3,3', 4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride. In both cases non-friable, flame resistant foams are produced which are more rigid than those of Example I.

#### EXAMPLE V

The procedures of Example I are repeated, except that in place of isopropanol the following solvents are used: III(a) ethyl alcohol, III(b) aminoethyl alcohol, III(c) benzene, III(d) dimethyl acetamide and III(e) acetone. In each

case [III(a) and III(b)] where a reactive solvent is used to esterify the dianhydride an excellent non-friable, flame resistant foam results. Where an inert solvent is used, in III(c) through III(e), foaming does not take place.

#### EXAMPLE VI

The procedures of Example I are followed with five samples, but only up to the heating to foam step. The five dry powder samples are placed in preheated circulating air ovens at the following temperatures for the following time periods: IV(a) about 125 DEG C. for about 40 minutes., IV(b) about 200 DEG C. for about 30 minutes, IV(c) about 220 DEG C. for about 10 minutes, IV(d) about 235 DEG C. for about 30 minutes, and IV(e) about 310 DEG C. for about 30 minutes. Each sample forms a non-friable foam of good resiliency and flame resistance.

#### EXAMPLE VII

The procedures of Example I are repeated except for the following additions to the mixture after the addition of the diamines: VIIa, about 1 wt.% of Zonyl FSC fluorocarbon surfactant and VIIb, about 2 wt.% of short graphite fibers. In each case the weight is based on the weight of the mixture. The mixtures are well stirred and the remaining steps of Example I are completed. The foam of Example VIIa is found to have improved foam cell uniformity and the foam of Example VIIb is found to have increased stiffness.

#### EXAMPLE VIII

The procedures of Example I are repeated, except that the mixture is dried to a powder by spray drying and the heating step is accomplished using a microwave oven. The powder is placed in the oven and a powder of about 1.0 KW is applied for about 6 minutes. Rapid melting and expansion result, producing an excellent non-friable resilient foam after about 6 minutes.

Although specific components, proportions and conditions have been specified in the above examples, these may be varied with similar results, where suitable. In addition, other materials may be added to the foamable material, such as fillers, colorants, ultraviolet absorbers, or the like.

Other applications, modifications and ramifications of the present invention will occur to those skilled in the art upon reading the present disclosure. These are intended to be included within the scope of the invention, as defined in the appended claims.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

### Claims

We claim:

1. In the method of making a polyimide precursor composition suitable for use in the manufacture of non-friable polyimide foams, which comprises the steps of esterifying an aromatic dianhydride with an esterifying solvent of produce a half-ester and reacting said half-ester with a diamine to produce a polyimide precursor composition; the improvement wherein: said diamine consists of a mixture of at least one aromatic-aliphatic diamine and from 0.1 to 50 mole % of at least one aliphatic diamine; said aromatic-aliphatic diamine having the general formula: wherein x is a positive integer from 1 to 20; and said aliphatic diamine has the general formula:  $H_2N.dbd.(CH_2)_y.dbd.NH_2$  wherein y is a positive integer from 2 to 12.
2. The improvement according to claim 1 further including the steps of drying said polyimide precursor composition and pulverizing the resulting dry material to a powder.
3. The improvement according to claim 2 further including the step of heating said powder to cause melting and foaming of said powder as the polymerization reaction is completed whereby a resilient, non-friable, flame resistant foam results.
4. The improvement according to claim 3 wherein said heating is accomplished in an oven heated to a temperature of from about 120 DEG to 320 DEG C. for a period of from about 10 to 60 minutes.
5. The improvement according to claim 3 wherein said heating is accomplished by exposing the powder to microwave energy.
6. The improvement according to claim 1 wherein said solvent is either an aliphatic alcohol having up to 7 carbon atoms, or an aromatic alcohol, or either alcohol with either a halogen or amino substitution, or a mixture of such alcohols.

7. The improvement according to claim 6 wherein said aromatic-aliphatic diamine is 4,4'-diamino diphenyl methane and said aliphatic diamine is 1,6-diamino hexane.
8. The improvement according to claim 1 further including the step of drying said polyimide precursor composition by spray drying.
9. The improvement according to claim 1 wherein "x" is a positive integer from 1 to 3.
10. The improvement according to claim 1 wherein the NH<sub>2</sub> radicals are each in the meta rather than para position.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-195126

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 73/10  
C 08 J 3/08  
9/02

識別記号

1 0 1  
C F G  
C F G

庁内整理番号

2102-4J  
8115-4F  
8517-4F

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月29日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリイミド発泡体の材料組成物の製造方法及びポリイミド発泡体の製造方法

⑮ 特 願 昭60-121611

⑯ 出 願 昭60(1985)6月6日

優先権主張 ⑰1985年2月25日⑱米国(US)⑲705129

⑳ 発 明 者 ジョン・ガグリアニ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92120サン・ジェゴ、ランス・ブレイス 6280

㉑ 発 明 者 ジョン・ブイ・ロング アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92121エル・カジョン、レキシントン・アベニュー、イー・1756

㉒ 出 願 人 ジョン・ガグリアニ アメリカ合衆国カリフォルニア 州92120サン・ジェゴ、ランス・ブレイス 6280

㉓ 出 願 人 ジョン・ブイ・ロング アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92121エル・カジョン、レキシントン・アベニュー、イー・1756

㉔ 代 理 人 弁理士 森崎 俊明

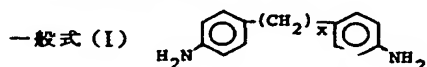
明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド発泡体の材料組成物の製造方法及び  
ポリイミド発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族酸二無水物をエステル化剤として働く溶媒でエステル化して半エステルにする工程及び前記半エステルをジアミンと反応させてポリイミド先駆体組成物を得る工程を含む方法であつて、前記ジアミンが少なくとも一種類の脂肪族炭化水素部分を有する芳香族ジアミンと0.1ないし50モル%の少なくとも一種類の脂肪族ジアミンの混合物であり前記芳香族ジアミン及び脂肪族ジアミンが夫れ夫れ一般式(I)及び一般式(II)で表わされる物であることを特徴とする、強靱なポリイミド発泡体の材料となるポリイミド先駆体組成物の製造方法。



式中、xは1から20までの整数。

一般式(II)  $H_2N--(CH_2)_y--NH_2$

式中、yは2から12までの整数。

(2) 前記ポリイミド先駆体組成物を乾燥して得る固体組成物を粉砕して粉末状組成物にする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記溶媒が、炭素原子数7以下の脂肪族アルコール、炭素原子数7以下でハロゲン置換又はアミノ置換のある脂肪族アルコール、芳香族アルコール及びハロゲン置換又はアミノ置換のある芳香族アルコールの内少なくとも一種類である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 前記芳香族ジアミンが4,4'-ジアミノジフェニルメタンであり、前記脂肪族ジアミンが1,6-ジアミノヘキサンである特許請求の範囲第3項に記載の方法。

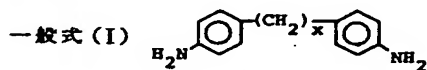
(5) 前記ポリイミド先駆体組成物を噴霧乾燥法で乾燥する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(6) 一般式(I)中のxが1から3までの整数である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

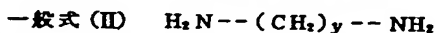
(7) 各-NH<sub>2</sub>基がメタ位置にある特許請求の範囲

第1項に記載の方法。

- (8) 芳香族酸二無水物をエステル化剤として働く溶媒でエステル化して半エステルにする工程及び前記半エステルをジアミンと反応させてポリイミド先駆体を得る工程を含み、前記ジアミンが少くとも一種類の一般式(I)で表わされる芳香族ジアミンと0.1ないし50モル当りの少くとも一種類の一般式(II)で表わされる脂肪族ジアミンの混合物である方法で製造したポリイミド先駆体組成物を乾燥して得た粉末を加熱熔融して発泡を伴う重合反応を進行させることを特徴とする、弾力性があり強靱で耐炎性の発泡体製造方法。



式中、 $x$ は1から20までの整数。



式中、 $y$ は2から12までの整数。

- (9) 前記粉末の加熱を約120℃ないし約320℃に熱した炉内で約10分ないし約60分行う特

にして得た材料は比較的高粘度の液で未重合物の溶液であり、この未重合材料は加熱によつて高分子量の重合体になる。

例えば、適当な物の表面に塗布して約65-88℃で約14-18時間乾燥することによつて前記溶液を固体材料にする。この固体材料を粉砕して篩分すれば粉末状材料が得られる。別法として噴霧乾燥法を利用することもできる。粉末状材料を加熱して発泡体を形成する際には、高周波加熱やマイクロ波加熱を含む各種の加熱方法が利用できる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の材料で製造した発泡体は柔軟で弾力性があり、一般的には断熱材の用途に適しているが座席のクッションとして使われることもある。然し、この従来の発泡体を座席のクッションのように間欠的に繰返し圧縮を受ける物に利用した場合は耐用期間が短い。即ち、この発泡体は比較のもろい物で、動的疲れ試験にかけると破断して砕けてしまふ傾向がある。

許請求の範囲第8項に記載の方法。

- 00 前記粉末の加熱をマイクロ波エネルギーによつて行う特許請求の範囲第8項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリイミド樹脂に関し、特に、弾力性があり強靱で耐炎性のポリイミド発泡体の材料となる組成物の製造方法及び該組成物を利用するポリイミド発泡体製造方法に関する。

〔従来の技術〕

耐炎性があり発泡体として有用なポリイミド組成物数種類が米国特許第3,554,939号及び第4,296,208号に開示されている。

上記米国特許明細書に記載のポリイミド組成物の製造に当たっては、先ず芳香族テトラカルボン酸無水物をエステル化剤として働く溶媒と反応させて半エステルを得る。ポリイミドの直接の材料となる物は、この半エステル1モルにつき70モル当り以上が芳香族ジアミンであるジアミン混合物2モルを加えて反応させると得られる。このよう

従つて、柔軟で弾力性と耐炎性があつて焦げた時にも有毒ガスを発生しないポリイミド発泡体であつて、しかも振動や衝撃に対する耐久性があつて短周期の動的疲れ試験でも砕けたり破断したりしない物を得ることができる材料組成物の開発が待望されている。本発明はこれに応じて、上述の欠点が無いポリイミド発泡体の材料となる組成物の製造方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上述の従来の技術の場合と基本的には同様な原材料を使いながら、一部の成分を特定の範囲内で適切に変えることによつて、弾力性と耐炎性があつて強靱なポリイミド発泡体が得られるという新知見に基づくものである。

本発明のポリイミド先駆体組成物製造方法の基本的工程は、適当な芳香族酸二無水物をエステル化剤として働く適当な溶媒と反応させてエステル化する工程、及びエステル化した混合物に脂肪族炭化水素部分を有する適当な芳香族ジアミンを加えて反応させる工程である。この方法で得られる

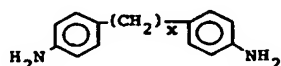


組成物は溶液であるが、乾燥によつて膜状又は粉末状の組成物にすることは容易である。乾燥した組成物を適当な温度に加熱すれば溶融と同時に発泡が起きる。この加熱によつて乾燥材料の縮合反応と交換反応が同時に進行すると考えられる。縮合反応で生じる水とアルコールの蒸気によつて、溶融した材料が膨張する。反応が進行するに従つて溶融状態の材料は次第にセルラー組織になり、その組織が徐々に自己支持性となり、最終的には硬化したポリイミドになる。

本発明における芳香族酸二無水物、即ち芳香族テトラカルボン酸無水物としては広範囲の物が有用で、前記の米国特許明細書に記載されている物もその代表例である。比較的低価格で容易に入手可能なことと、結果として優れた発泡体を得られることから、無水ピロメリト酸及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物は特に好ましい。

選んだ芳香族酸二無水物は、適当な温度で適当な反応性溶媒に溶解することによつてエステル化

る。



式中、 $x$ は1から20までの整数。

これに該当するジアミンの代表例は4, 4'-ジアミノジフェニルプロパンである。二種類以上の芳香族ジアミンを併用しても良い。二個のベンゼン環の間の鎖状炭化水素部の炭素原子数は最大20まで許せるが、この炭素数が増すに従つて発泡体の耐炎性が低下する傾向がある。耐炎性を重視する場合は上記一般式中の $x$ が1から3までの範囲内であることが好ましい。 $-\text{NH}_2$ 基は上記一般式で示すようにパラ位置にあることが好ましいが、メタ位置にあつても良好な発泡体を得ることができる。

脂肪族ジアミンは次の一般式で表わされるものであれば良い。



式中、 $y$ は1から12までの整数。

使用に適する脂肪族ジアミンの代表的な例は1,

される。使用する反応性溶媒はエステル化剤として働く物であれば良い。代表的な例として挙げられるのは炭素原子数が7以下の脂肪族アルコール及び芳香族アルコールで、これらのアルコールのハロゲン又はアミノ置換体を使うことも二種類以上のアルコールの混合物を使うことも可能である。メチルアルコールを使うと最良の結果が得られる。

エステル化を終えた後、半エステル溶液にジアミンを加える。ほぼ理論量のジアミンを加えることが望ましい。

本発明においては脂肪族炭化水素部分を有する芳香族ジアミンを必ず使用し、併せて、比較的少量の脂肪族ジアミンも使用する。脂肪族ジアミンの割合は約0.1モル%以上で約50モル%以下とする。芳香族ジアミンだけの使用でも柔軟性と耐炎性がある発泡体を得られるが、脂肪族ジアミンを併用することによつて発泡体が強靱な物になる。

前記の脂肪族炭化水素部分を有する芳香族ジアミンとは、二個のベンゼン環が鎖状炭化水素で結ばれたもので、次の一般式で表わされるものであ

2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノプロパン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 10-ジアミノデカン及び1, 12-ジアミノドデカンである。二種類以上の脂肪族ジアミンの混合物を使つても良い。

本発明によつて得られるポリイミド発泡体の勝れた性質、特に強靱性の物理化学的原因は十分に解明されてはいない。然し、従来の製造方法では純粋な芳香族ジアミンを単独又は脂肪族ジアミン及び/又は複素環式と混合使用するのに対して、本発明では脂肪族炭化水素部分を有する芳香族ジアミンを脂肪族ジアミンと共に使用することが好結果の主原因と考えられる。

脂肪族炭化水素部分を有する芳香族ジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを、脂肪族ジアミンとして1, 6-ジアミノヘキサンを使用すると最良の結果が得られる。

発泡体の種々の性質を改善する目的で材料組成物に種々の添加剤を加えることは任意である。この目的にかなう物であれば添加剤の種類に特別な

制限は無く、例えば充填材、界面活性剤、紫外線吸収剤等を添加して良い。発泡体のセルラー組織を均一にするため界面活性剤を添加することが望ましい。効果的な界面活性剤の代表例として挙げられるのはダウ・コーニング社の190番及び193番(シリコン系界面活性剤)、ミネンタ・マイニング社のFC430、デュボン社のZonyl FSC及びユニオン・カーバイド社のL550である。このような界面活性剤の添加量は任意であるが、乾燥前の溶液に対して重量で0.01%から2%までの範囲内にすることが好ましい。上記の界面活性剤の中ではZonyl FSCの使用が最も効果的である。充填材や補強用添加剤も乾燥前の溶液に添加して良い。充填材の代表的な例はケブラーアラミド繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、テフロン等のフルオロカーボン粉末等で、二種類以上の充填材を併用しても良い。

本発明の方法で製造した組成物溶液を乾燥する際の方法は任意である。例えば、炉の中で溶液を約65-95℃に加熱し続けるだけで乾燥固化の

その結果形成されるセルラー組織は徐々に自己支持性になり、最終的には硬化したポリイミドになる。こうして得た発泡体は丈夫で強靱で弾力性があり、裸火にさらしても多量の煙を発生することが無く、毒性の分解生成物も発生しない。

以下、実施例について本発明を更に詳細に説明する。これらの実施例は本発明の好ましい実施態様を示すものであるが、本発明を限定するものではない。実施例中の材料の量や割合は、特記しない限り重量で示してある。

#### 実施例1

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物(以下、BTDAと略す)32.22g(1モル)を400gのイソプロピルアルコールに溶かした溶液を約75℃に加熱して、溶液が透明になるまで還流を続けた。この混合物を約50℃まで冷却した後4, 4'-ジアミノジフェニルメタン14.87g(0.75モル)及び1, 6-ジアミノヘキサン2.9g(0.25モル)を加えた。この混合物を約55℃でしばらく加熱して透明な液にし

目的を達成できる。その他各種の公知乾燥方法、例えば噴霧乾燥法、回転乾燥法、薄膜蒸発法等のどれを利用しても良い。乾燥で得られる流動性粉末又はフレークは常温で無期限に貯蔵可能である。これを必要に応じて更に粉砕したり、その他の処理をしても良い。

#### 〔作用〕

上述のように乾燥した材料を適切に選定した発泡温度に加熱して適当な時間その温度に保つことによつてポリイミド発泡体を得られる。発泡のための加熱方法は任意で、熱風循環炉等の一般的な加熱手段以外に高周波加熱法、マイクロ波加熱法等も利用できる。例えば、120℃から320℃までの範囲内の所定温度に保つた炉内で10-60分間加熱すれば目的が達成される。均一で急速な加熱が可能のため、マイクロ波加熱法の利用が好ましい場合が多い。

粉末状等の乾燥材料は加熱によつて熔融し、縮合反応が始まる。この反応で生じる水とアルコールが気化するために熔融状態の材料が膨張する。

た。その後、液を浅い容器に移して熱風循環炉内で約82℃で約1時間加熱して完全に固化させた。乾燥した材料を粉砕して最大粒径が約80メッシュの粉末にした。この粉末の試料100gを約288℃に保つた炉に入れ、その温度で約1時間加熱した。その結果、弾力性のある黄色の発泡体を得た。この発泡体の密度は約1.28Kg/m<sup>3</sup>(0.8ポンド/立方フィート)であつた。この発泡体は炎に直接さらしても燃焼せず、煙や有毒ガスも発生しなかつた。また、ASTM-D-3574、第76-82節に規定の動的疲れ試験においてこの発泡体は砕けることがなく、強靱な発泡体であることが確認された。

#### 実施例2

実施例1の製造方法でジアミンの種類と脂肪族ジアミンの割合だけを変更した。即ち、実施例2(a)では4, 4'-ジアミノジフェニルエタン18.8g(0.95モル)及び1, 6-ジアミノヘキサン6g(0.05モル)を使い、実施例2(b)では4, 4'-ジアミノジフェニルエタン9.9g(0.5モル)及

び1, 6-ジアミノヘキサン5.8g(0.5モル)を使つた。どちらの場合も高品質で強靱な耐炎性発泡体が得られた。

比較のため脂肪族ジアミンの割合を大きくして、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン49.5g(0.25モル)と1, 6-ジアミノヘキサン8.7g(0.75モル)の混合物を使つた場合には、柔軟性はあるが、密度が3.3.6Kg/m<sup>3</sup>と高い発泡体が得られ、その発泡体を裸火にさらすと燃焼して有毒性の煙を多量に発生した。また、パラフェニレンジアミン10.8g(1モル)だけを使つて得た発泡体は、実施例1に記載の動的疲れ試験において碎けた。

#### 実施例3

実施例1の製造方法でジアミンの種類だけを変更した。即ち、実施例3(a)では4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン11.3g(0.6モル)と1, 2-ジアミノエタン2.0g(0.4モル)の混合物、実施例3(b)では4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン15.0g(0.8モル)と1, 12-ジアミノドデカン2.2g(0.2モル)の混合物、実施例3

れ夫れ使つた場合には、得られた組成物を加熱しても発泡しなかつた。

#### 実施例6

実施例1の方法のうち乾燥した材料の粉碎工程までを全く同様に実施し、発泡は、粉末状材料を予熱した熱風循環炉内で下記の温度と時間の加熱をすることによつて行つた。

- (a) 約125℃で約40分。
- (b) 約200℃で約30分。
- (c) 約220℃で約10分。
- (d) 約235℃で約30分。
- (e) 約310℃で約30分。

どの場合にも強靱で弾力性が有り、耐炎性の発泡体が得られた。

#### 実施例7

実施例1の方法を同様に実行したが、ジアミンを加えた後の液状混合物に下記の添加物を加えた。

実施例7(a):フルオロカーボン系界面活性剤

Zonyl FSC(約1重量%)。

実施例7(b):短く切つたグラファイト繊維(約2

(c)では4, 4'-ジアミノジフェニルエタン4.1g(0.9モル)と1, 8-ジアミノオクタン1.4g(0.1モル)の混合物を使用した。どの場合にも高品質且つ強靱で耐炎性の発泡体が得られた。

#### 実施例4

実施例1の製造方法で酸二無水物の種類だけを変更した。即ち、実施例4(a)では無水ピロメリト酸2.18g(1モル)を使い、実施例4(b)では無水ピロメリト酸1.09g(0.5モル)とBTDA 1.61g(0.5モル)を併用した。どちらの場合にも強靱で耐炎性の発泡体が得られたが、これらの発泡体は実施例1の発泡体よりは固い物であつた。

#### 実施例5

実施例1の製造方法で溶媒の種類だけを変更した。反応性溶媒としてエチルアルコールを使つた場合及びアミノエチルアルコールを使つて酸無水物をエステル化した場合には高品質且つ強靱で耐炎性の発泡体が得られた。非反応性溶媒であるベンゼン、ジメチルアセトアミド及びアセトンを夫

重量%)。

添加物を加えた混合物を十分に攪拌した後、実施例1に記載の残りの工程を全く同様に実行した。実施例7(a)で得た発泡体はセルの均一度が向上していた。一方、実施例7(b)で得た発泡体は固さが高まつていた。

#### 実施例8

実施例1の方法で製造した液状組成物を噴霧乾燥法で乾燥して粉末化した。この粉末をマイクロ波加熱炉に入れ1.0 KWの出力で約6分間加熱した。粉末は急速に熔融して膨張し、6分の加熱終了時には高品質且つ強靱で弾力性の有る発泡体になつた。

以上の実施例における原料種類、それらの割合及び反応条件は何れも限られたものであつたが、本発明の規定範囲内でそれらを変化させても同様に良い結果が得られる。また、実施例に記載外の補助材料、例えば充填材、着色剤、紫外線吸収剤等を発泡材料に添加しても良い。本発明の方法を以上の実施例とは異なる態様で実施することも可

能であることは言うまでもない。

〔 発明の効果 〕

以上の説明で理解されるように、本発明の製造方法によれば、弾力性と耐炎性が従来の物と同様に良好である上に非常に強靱で動的疲れ試験でも碎けることのない、勝れたポリイミド発泡体及びその材料組成物を得ることができる。

特 許 出 願 人    ジョン・ガグリアニ  
                                ジョン・ブイ・ロング  
代 理 人    弁 理 士    森    崎    俊    明